

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **07097767 A**

(43)Date of publication of
application: **11. 04 . 95**

(51)Int. Cl. **D06M 11/83**
A01N 55/02
C08K 3/10

(21)Application number: **05241390**

(22)Date of filing: **28 . 09 . 93**

(71)Applicant: **DAISO CO LTD**

(72)Inventor: **HIRAI HIDEFUMI**
SAKAI TAKAAKI
SUGA SHINJI

(54)**ANTIFUNGAL ORGANIC POLYMERIC
MATERIAL**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an antifungal organic material highly resistant to washing and not subject to chemical change, by sticking, to the surface of an organic polymeric material, an antifungal metal or metal compound virtually uncovered with surfactant.

CONSTITUTION: An organic polymeric material (e.g. natural polymer found in plants or animals, starch, or synthetic polymer such as polyethylene or nylon) is incorporated in a

non-aqueous solution with antifungal metal or metal compound fine particles (e.g. silver, copper, zinc, zincic copper, zinc oxide) 1-1000nm in diameter dispersed therein, followed by agitation to stick the metal or metal compound to the surface of the organic polymeric material, thus obtaining the objective antifungal organic polymeric material efficiently presenting antifungal activity with minute amounts of pickup without impairing the appearance, touch feel, etc., of said material.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-97767

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 11/83				
A 0 1 N 55/02				
C 0 8 K 3/10	K A C		D 0 6 M 11/ 00	G
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-241390

(22) 出願日 平成5年(1993)9月28日

(71) 出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72) 発明者 平井 英史

東京都調布市上石原1丁目14-18

(72) 発明者 酒井 貴明

大阪府吹田市千里山月ガ丘6丁目1-507

(72) 発明者 菅 伸治

兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7番1-303

(74) 代理人 弁理士 門多 透

(54) 【発明の名称】 抗菌性有機高分子材料

(57) 【要約】

【構成】 水と相溶しない非水溶媒中に抗菌作用を有する金属または金属化合物微粒子を分散させた分散液を各種有機高分子材料と接触させることにより該微粒子を実質的に界面活性剤に覆われていない状態で有機高分子材料表面に固着させた抗菌性有機高分子材料を提供する。

【効果】 有機高分子材料表面に小さな粒径の抗菌性を有する金属または金属化合物微粒子を直接固着するため無機担体が不要であるので、該有機高分子材料の外観、感触等の審美性を損なうことなく、微量の配合量でも効率良く抗菌性を発揮する。また、有効成分が実質的に金属状態または不溶性であるため金属イオンと比較して化学変化を受けにくい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に界面活性剤に覆われていない抗菌作用を有する金属または金属化合物微粒子を有機高分子材料の表面に固着した抗菌性有機高分子材料。

【請求項2】 金属または金属化合物微粒子の粒子径が1～1000nmであることを特徴とする請求項第1項記載の抗菌性有機高分子材料。

【請求項3】 有機高分子材料がセルロース、でんぷん、ナイロン、ポリエステル、ポリジビニルベンゼン、ポリスチレン、ポリアセタールの内少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項第1項又は第2項記載の抗菌性有機高分子材料。

【請求項4】 抗菌作用を有する金属または金属化合物微粒子が銀、銅、亜鉛、亜酸化銅または酸化亜鉛であることを特徴とする請求項第1項から第3項のいずれかに記載の抗菌性有機高分子材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は抗菌性有機高分子材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の抗菌性を有する有機高分子材料は、金属または金属イオンを無機担体に担持した抗菌剤を有機高分子材料に混練したもの（例えば、特開平4-254412号公報、特開平4-300302号公報、特開平4-321628号公報）がある。あるいは有機高分子材料に水性金属あるいは金属化合物ゾルを含浸したもの（例えば、特開昭64-68478号公報）がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし上記の抗菌性有機高分子材料では次のような問題が挙げられる。まず金属または金属イオンを無機担体に担持した抗菌剤を有機高分子材料に混練したものでは、該抗菌剤混練に際して無機担体により肌触り等の感触が混練しない場合に比べて変化して該有機高分子材料の手ざわり性等の特質が失われるだけでなく、抗菌性が発揮される有機材料表面以外の材料内部にも抗菌剤が存在するため抗菌剤の効率的な使用が難しい。この抗菌剤の場合、金属イオン担持量は無機担体に対して0.5～3wt%であり、各種高分子材料に該抗菌剤を通常約1wt%配合しているので、高分子材料に対する金属イオンの配合率は0.005～0.03wt%程度である。また、水性の金属または金属化合物ゾルを有機高分子材料に含浸する場合、使用する界面活性剤等により微粒子表面が被覆され、微粒子が本来有する抗菌性を十分発揮できない等の問題点がある。

【0004】 本発明の目的は、以上の問題点を解決するためのものであって、すなわち実質的に界面活性剤に覆われていない抗菌力を有する金属または金属化合物微粒子

子を有機高分子材料の表面に固着した抗菌性有機高分子材料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、水と相溶しない非水溶媒中に抗菌作用を有する金属または金属化合物微粒子を分散させた分散液を各種有機高分子材料と接触させることにより該微粒子を実質的に界面活性剤に覆われていない状態で有機高分子材料表面に固着させ、十分な抗菌効果と抗菌持続性を有する抗菌性有機高分子材料を提供できることを見だし、本発明を完成した。上記該微粒子を該有機高分子材料表面に固着させる手段としては本発明者らによる方法が挙げられる（特願平5-60834号、特願平5-135691号）。

【0006】 本発明における抗菌性を有する金属または金属化合物としては、古くから知られる銀、銅、亜鉛、亜酸化銅または酸化亜鉛等が挙げられる。また、これらのうちから1種または2種以上を採用することに制限はない。該金属または金属化合物微粒子の粒径は1～1000nmの範囲である。更に好ましくは1～30nmの範囲である。また、該微粒子の有機高分子材料への担持量は該有機高分子材料に対して0.001～5wt%の範囲である。

【0007】 本発明における分散液としての非水溶媒は、有機高分子材料を変質させなければ特に限定されないが、例えば芳香族溶媒としてキシレン、トルエン、ベンゼン等、塩素系溶媒として四塩化炭素、クロロホルム、また炭化水素系溶媒としてシクロヘキサン、ノルマルヘキサン等の各種非水溶媒が挙げられる。

【0008】 本発明に使用される水と相分離する非水液体に分散した該微粒子を製造するには種々の方法が採用される。例えば、10～50Torrのヘリウム中で金属を加熱蒸発させ、アルゴンガスで金属蒸気を導き途中で非水液体蒸気を混入しこの混合物を液体窒素の冷却トラップ中で凝縮させ、それを加熱融解して分散液とする方法（ガス中蒸発法）、真空中においてガス状態の金属あるいは金属化合物を酸素等と反応させ（気相反応法）、得られた微粒子を非水溶媒に分散させる方法、また油性界面活性剤を用いて少量の水を含む非水液体中で逆ミセルのマイクロエマルジョンを作る場合、このマイクロエマルジョン粒子内には微量の水が取り込まれており、マイクロエマルジョン粒子は水と相分離する多量の非水液体中に分散しているので、この微量水中に貴金属塩を溶解させておき、還元剤を加えることにより分散液とする方法（マイクロエマルジョン法）等が知られている。

【0009】 また最近では、貴金属塩を水溶液から抽出剤を用いて非水液体相に移動させ、これを水相に加えた還元剤により還元することにより、貴金属微粒子の分散液とする方法（抽出法）も試みられている。

【0010】 特に好ましい方法として本発明者の中の一

3

358518号)。すなわち金属微粒子及び／又は金属化合物微粒子の水分散液を界面活性剤の存在下、水と相分離する非水液体を接触させ、その接触前及び／又は接触後に、水溶性無機酸塩及び／又は水溶性有機酸塩を添加し、微粒子を水分散液より非水液体中に移動させ、この二相混合物より非水分散液を単離することができる。本法によれば簡便な操作で特殊な装置を必要とせず、大量又は高濃度の金属又は金属化合物微粒子の非水分散液を容易に調製することができる。

【0011】このようにして得られた非水分散液に分散する微粒子の粒径は用いる水分散液中の粒径と実質的に同様であり、1nm～1μmの範囲である。更に好ましくは1nm～30nmの範囲である。そして均一に分散される微粒子濃度は約0.05～500mmol/lである。

【0012】本発明に使用される有機高分子材料としては、セルロース、でんぷん等の天然高分子物質、ポリスチレン、ナイロン、ポリアセタール等の合成高分子物質が挙げられる。該セルロースとしては、木綿、亜麻、黄麻、羊毛、絹等の天然高分子物質、レーヨン、キュブラ等の再生高分子物質、アセテート等の半合成高分子物質を挙げることができる。非水溶媒を用いるので水溶性物質、例えば溶性でんぷん、ヒドロキシプロピルセルロース等を担体として使用することもできる。担体の形状としては、特に制限はないが、膜状、粉体状、ウイスキー状、ファイバー状、布帛状、ハニカム状等が挙げられ、多孔体および非多孔体のいずれであってもよい。これらの1種あるいは2種以上の混合物、複合物及び成型体に適用可能である。

【0013】

【実施例】次に実施例、比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお金属または金属化合物微粒子分散液の調製方法は前記の特願平4-358518号に基づいて行なった。その具体的な態様は次のとおりである。

【0014】微粒子水分散液の所定量を採取し、これに界面活性剤を水分散液の水の量に対し、0.01～5重量%、好ましくは0.05～0.5重量%になるように添加する。これに水分散液の容量の0.01～50倍、好ましくは0.05～10倍の非水液体を加えて15分～8時間、好ましくは2～6時間、混合攪拌し非水液体を水分散液中に（又は逆でもよい）分散し乳化させる。この場合、温度は0～90℃、好ましくは20～60℃の範囲で一定に保つことが望ましい。その後、水溶性無機酸塩及び／又は実質的に界面活性作用を有さない水溶性有機酸塩を水分散液の水の量に対し、0.005～30重量%、好ましくは0.01～15重量%になるように添加し、30秒～30分間、好ましくは1～2分間攪拌を加える。これにより実質的に全部の金属微粒子が水相より非水液体相へ移動する。その後、2時間～2日間静

4

置すると微粒子の分散していない水相と微粒子の分散した非水液体相とが上下二相に分離するので分液ロートを用いるか、あるいは非水液体相の吸い出しにより、微粒子の分散した非水液体を容易に得ることができる。

【0015】この方法において用いられる水溶性無機酸塩及び／又は水溶性有機酸塩の例としては、水溶性のアンモニウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、ランタン等の硫酸塩、ハロゲン化物、酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩、クエン酸塩及び酒石酸塩等が挙げられる。

【0016】微粒子の水分散液の調製方法は公知の方法、例えば、日本化学会編、新実験化学講座18巻、界面とコロイド、319～340頁、丸善、1977の記載を応用して行なうことができる。微粒子の水分散液中における濃度は0.005～100mmol/lであり、通常0.02～70mmol/lであるが濃度の高い方が好ましい。

【0017】実施例1

市販の6、6-ナイロン長繊維（太さ15デニール）27gを銀濃度0.25mmol/l、平均粒径8nmの銀コロイドシクロヘキサン分散液100mlと共に300mlのフラスコに設置し、10分間マグネチックスターラーにより攪拌を行なった。黄色を呈していた銀微粒子分散液は攪拌後無色透明となり、白色であった6、6-ナイロン長繊維は淡黄色に着色し、銀微粒子が6、6-ナイロン長繊維に吸着された。次いで該6、6-ナイロン長繊維をフラスコから取り出し、シクロヘキサンにて洗浄後、風乾した。該6、6-ナイロン長繊維の一部を採取し、10%硝酸水溶液中で吸着した金属銀を銀イオン化後、ICP発光分析により測定した結果、該6、6-ナイロン長繊維への銀微粒子吸着量は0.01wt%であった。

【0018】実施例2

実施例1で得た銀固着の6、6-ナイロン長繊維を界面活性剤としてオレイン酸ナトリウム（東京化成（株）製 試薬特級）0.1gを加えた100mlイオン交換水中で300mlのフラスコ中で1時間激しく攪拌したところ、6、6-ナイロン長繊維の着色の変化は認められなかった。一方、イオン交換水は無色透明であった。該イオン交換水中の銀微粒子濃度をICP発光分析により測定した結果、銀微粒子濃度は0.2mg/l以下で界面活性剤添加により一度6、6-ナイロン長繊維に吸着された銀微粒子の脱離はほとんど認められなかった。次いで該6、6-ナイロン長繊維をフラスコから取り出し、イオン交換水にて洗浄後、風乾した。同様の界面活性剤含有イオン交換水処理を40回繰り返した。該6、6-ナイロン長繊維の一部を採取し、10%硝酸水溶液中で吸着した金属銀を銀イオン化後、ICP発光分析により測定した結果、該6、6-ナイロン長繊維への銀微粒子吸着

5

量は0.01wt%であった。これより該銀微粒子を吸着した6、6-ナイロン長繊維は洗濯耐久性に優れることが明かとなった。

【0019】実施例3

市販の木綿布帛20gを酸化亜鉛濃度0.25mmol/l、平均粒径12nmの酸化亜鉛コロイドシクロヘキサン分散液100mlと共に300mlのフラスコに設置し、10分間マグネチックスターラーにより攪拌を行った。白色を呈していた酸化亜鉛微粒子シクロヘキサン分散液は攪拌後無色透明となり、酸化亜鉛微粒子が木綿布帛に吸着された。次いで該木綿布帛をフラスコから取り出し、シクロヘキサンにて洗浄後、風乾した。該木綿布帛の一部を採取し、蛍光X線分析により測定した結果、該木綿布帛への酸化亜鉛微粒子吸着量は0.01wt%であった。

【0020】実施例4

実施例3で得た酸化亜鉛固着の木綿布帛を界面活性剤としてオレイン酸ナトリウム（東京化成（株）製（試薬特級）0.1gを加えた100mlイオン交換水中で300mlのフラスコ中で1時間激しく攪拌したところ、イオン交換水は無色透明であった。該イオン交換水中の酸化亜鉛微粒子濃度を蛍光X線分析により測定した結果、酸化亜鉛微粒子濃度は0.2mg/l以下で界面活性剤添加により一度木綿布帛に吸着された酸化亜鉛微粒子の脱離はほとんど認められなかった。次いで該木綿布帛をフラスコから取り出し、イオン交換水にて洗浄後、風乾した。同様の界面活性剤含有イオン交換水処理を40回繰り返した。該木綿布帛の一部を採取し、蛍光X線分析により測定した結果、該木綿布帛への酸化亜鉛微粒子吸着量は0.01wt%であった。これより該酸化亜鉛微粒子を吸着した木綿布帛は洗濯耐久性に優れることが明かとなった。

【0021】比較例1

実施例1と同様に6、6-ナイロン長繊維（太さ15デニール）27gを銀濃度5mmol/l、平均粒径8nmの銀微粒子水分散液100mlと共に界面活性剤（ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド）20mgの存在下3時間攪拌を行なった。攪拌中6、6-ナイロン長繊維は水分散液上部にて浮遊していた。褐色を呈していた銀微粒子分散液は攪拌後もほとんど色変化がなく、6、6-ナイロン長繊維は淡黄色に着色した。次いで該6、6-ナイロン長繊維をフラスコから取り出し、イオン交換水にて洗浄後、風乾した。該6、6-ナイロン長繊維の一部を採取し、10%硝酸水溶液中で吸着した金属銀を銀イオン化後、ICP発光分析により測定した結果、該6、6-ナイロン長繊維への銀微粒子吸着量は0.05wt%であった。

【0022】比較例2

比較例1で得た銀固着の6、6-ナイロン長繊維を界面活性剤としてオレイン酸ナトリウム（東京化成（株）製

6

試薬特級）0.1gを加えた100mlイオン交換水中で1時間激しく攪拌したところ、6、6-ナイロン長繊維は淡黄色から白色へと変化した。一方、該イオン交換水は黄色に着色した。イオン交換水中の銀微粒子濃度をICP発光分析により測定した結果、銀微粒子濃度は23.7mg/lで界面活性剤添加により一度6、6-ナイロン長繊維に吸着された銀微粒子の大部分が脱離した。次いで該6、6-ナイロン長繊維をフラスコから取り出し、イオン交換水にて洗浄後、風乾した。該6、6-ナイロン長繊維の一部を採取し、10%硝酸水溶液中で吸着した金属銀を銀イオン化後、ICP発光分析により測定した結果、該6、6-ナイロン長繊維への銀微粒子吸着量は0.01wt%以下であった。

【0023】実施例5

実施例1、2、3、4、比較例1及び2で得た銀微粒子を吸着した6、6-ナイロン長繊維及び酸化亜鉛微粒子を吸着した木綿布帛を試料として抗菌力を判定した。抗菌力の判定は以下に示すシェイグ・フラスコ法により行なった。密閉容器中に該試料及び試験菌（黄色ブドウ球菌 *Staphylococcus aureus* 209P）の懸濁緩衝液を加えて、150回/分、90分振盪し、振盪後の生菌数を計数し、加えた懸濁液中の菌数に対する菌の減少率（%）を求めた。

【0024】

【表1】

試料	洗濯回数	菌減少率 (%)
実施例1	0	100
実施例2	1	100
	10	100
	25	98
	40	97
実施例3	0	100
実施例4	1	100
	10	99
	25	98
	40	96
比較例1	0	84
比較例2	1	2

【0025】表1に示すように、本発明の場合は有機高分子材料の表面に効率良く抗菌性を有する微粒子を固着することにより、優れた抗菌力が持続し、洗濯耐久性にも優れることが明かとなった。

【0026】これに対して、水系にて界面活性剤の存在下で有機高分子材料の表面に抗菌性を有する微粒子を固着した場合には、界面活性剤により該微粒子表面が被覆されているため、抗菌力が弱くより多量の微粒子を要する。また洗濯耐久性に乏しく、抗菌力の持続が困難であ

った。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、有機高分子材料表面に小さな粒径の抗菌性を有する金属または金属化合物微粒子を直接固着するため無機担体が不要であるので、該有機高分子材料の外観、感触等の審美性を損なうことがな

く、微量の配合量でも効率良く抗菌性を発揮する。また、有効成分が実質的に金属状態または不溶性であるため金属イオンと比較して化学変化を受けにくい。従って、本発明による抗菌性有機高分子材料は、医療、繊維、建築、電子工業等様々な分野での利用が期待される。